

黄原胶和瓜尔豆胶对小麦淀粉冻融稳定性的影响

钟蓓^{1,2}, 许喜林¹

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 广州市海珠区食品药品检验所, 广东广州 510250)

摘要: 将小麦淀粉分别与黄原胶和瓜尔豆胶以一定的比例复配, 利用析水率实验、DSC 方法和 SEM 微观结构观察等方法, 研究亲水胶体黄原胶和瓜尔豆胶在 5 次冻融循环过程中对小麦淀粉稳定性的影响。研究表明: 小麦淀粉的析水率随着循环次数的增加而增加, 黄原胶和瓜尔豆胶能够明显降低冻融过程中小麦淀粉的析水率, 从而抑制小麦淀粉冻融过程中的老化, 且随着亲水胶体浓度的增加, 对冻融稳定性的改善作用越强; 小麦淀粉经过 5 次冻融循环后, 淀粉胶基形成了大量的孔洞, 并产生不连续丝状的, 类似纤维的结构, 且基质较薄, 添加亲水胶体后显著改变了小麦淀粉的表现形态, 孔洞明显减少, 且淀粉基质增厚, 形成了类似片状的网络结构。因此, 黄原胶和瓜尔豆胶均能在一定程度上改善小麦淀粉的冻融稳定性, 且与添加浓度有关。

关键词: 黄原胶; 瓜尔豆胶; 小麦淀粉; 冻融稳定性

文章编号: 1673-9078(2016)6-118-121

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.6.019

Effects of Xanthan Gum and Guar Gum on the Freeze-thaw Stability of Wheat Starch

ZHONG Bei^{1,2}, XU Xi-lin¹

(1.School of Food Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2.Haizhu institute for food and drug control, Guangzhou 510250, China)

Abstract: Wheat starch was mixed with xanthan gum and guar gum at different mixing ratios, and detection of water syneresis rate, differential scanning calorimetry (DSC), and scanning electron microscopy (SEM) were performed to study the effects of hydrocolloids (xanthan gum and guar gum) on the freeze-thaw stability of wheat starch after five freeze-thaw cycles. The results showed that the water syneresis rate of the wheat starch was enhanced with increasing freeze-thaw cycle number; xanthan gum and guar gum significantly decreased the water syneresis rate, thus inhibiting wheat starch aging during the freeze-thaw process. Additionally, the improvements in freeze-thaw stability were more significant with increasing hydrocolloid concentrations. After five wheat starch freeze-thaw cycles, a large number of holes were formed in the starch gum matrix, and some discontinuous silk- and fiber-like structures were formed, with a thin substrate. With the addition of hydrocolloids, the apparent structure of wheat starch changed: the number of holes decreased, the starch substrate was thickened, and a sheet-like network structure was formed. Therefore, both xanthan gum and guar gum can improve the freeze-thaw stability of wheat starch and the improvements from via hydrocolloids addition are concentration-dependent.

Key words: xanthan gum, guar gum, wheat starch, freeze-thaw stability

随着人们生活节奏的加快和食品工业的快速发展, 近年来, 速冻产品受到普罗大众的青睐。速冻产品发展于上世纪 60 年代, 因其方便、价廉、美味、营养的优点而成为千家万户冰箱内的常备食品。在某些发达国家, 速冻产品甚至能占到所有食品 60% 以上的营业额, 成为当之无愧的加工食品销售冠军。庞大的市场需求是引领食品工业发展的重要推动力。

速冻产品中, 小麦粉(淀粉)是其广泛应用的一种原料。它能作为原材料使用于速冻水饺, 速冻包子, 速冻蛋挞皮等。小麦是全世界人口主要的粮食作物, 有 43 个国家以小麦为主食, 是世界上食用最为广泛的

收稿日期: 2016-04-01

淀粉资源之一。小麦中的淀粉是小麦籽粒胚乳的主要成分, 淀粉的含量约占小麦籽粒干重的 2/3-3/4。研究小麦淀粉冻融稳定性对食品工业的加工和保藏具有重要意义。小麦淀粉在冷冻和解冻过程中会析水老化, 使食品质构产生影响。当淀粉及淀粉基食品冷冻时, 水分迁移形成冰晶, 冷冻食品融化时, 冰晶融化成水, 导致固液分离, 破坏食品原有的质构, 造成质量问题; 另外, 反复解冻还会促进水分的析出; 淀粉在冻融循环过程的水分迁移析出称为“析水”。析水率是评估冻融处理过程中淀粉胶抵御劣变能力的一个有用指标^[1,2]。这一过程实际上是由于淀粉链之间的有序重排, 将糊化吸收的水分排出淀粉胶束, 因此可利用 DSC 和

扫描淀粉 SEM 共同分析淀粉的冻融稳定性。

亲水胶体在自然界中分布广,大多数亲水胶体能够溶于水或者在水中充分溶胀,形成黏稠、光滑,并有一定透明度的黏性溶液。在食品体系中只要使用千分之几即可有效地改善产品质构。亲水胶体能够改变小麦淀粉的流变性质和回生特性,因此可利用亲水胶体来改善淀粉的冻融稳定性, Lee 等人发现瓜尔豆胶不仅是甘薯淀粉的粘度促进剂,还是冻融稳定剂^[3]; Muadklay 等人认为黄原胶能够降低木薯淀粉冻融循环过程中的析水率,但瓜尔豆胶并未改善木薯淀粉冻融稳定性^[1]。本文研究添加不同浓度的亲水胶体(黄原胶、瓜尔豆胶)对小麦淀粉冻融稳定性的影响,相关研究对保证速冻产品在有限温度波动情况下的稳定性具有重要的实用价值。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

小麦淀粉(Ws),食品级,张家港恒丰淀粉制品有限公司;黄原胶,食品级,淄博黄河龙生物工程有限公司;瓜尔豆胶,食品级,广州乐子贸易有限公司。

HH-S1 型数显恒温磁力搅拌水浴锅,常州国宇仪器制造有限公司;5810R 冷冻离心机,德国 Eppendorf 公司;Q 200 差示扫描量热仪(DSC),美国 TA 公司;EVO 18 扫描电镜,德国卡尔蔡司公司。

1.2 研究方法

1.2.1 样品制备

把亲水胶体(黄原胶或瓜尔豆胶)按照淀粉干基质量的 1%、3%、5% 与小麦淀粉制备成混合体系,不同比例混合体系样品总质量分数均为 6%。制备方法如下:将黄原胶或瓜尔豆胶按比例先配制成一定质量分数的胶体溶液,置于磁力搅拌器上搅拌 1 h,使胶体充分吸水,分散均匀,按上述比例称取小麦淀粉,加入配制好的胶体溶液,于磁力搅拌器上搅拌 30 min,使样品混合均匀,以不含亲水胶体的小麦淀粉悬浮液为对照样。室温下搅拌均匀后,置于 95 °C 的水浴锅中加热搅拌 30 min,使其完全糊化,在加热搅拌过程中为了防止水分的蒸发,用薄膜封住烧杯口。将制好的样品放在 25 °C 的水浴中冷却,待用。

1.2.2 析水率测定

析水率实验参照 Muadklay 的方法并做一些改变:在 50 mL 离心管中倒入大约 30 mL 淀粉糊,在 -20 °C 下储存 22 h,然后在 30 °C 水浴中融化 2 h,取出一个样品测定析水率,其余放回冰箱继续下轮冻融循环,

如此重复循环 5 次,析水率的测定条件是在 4500 r/min 条件下离心 15 min,弃去上清液,称取沉淀物质量^[1]。试验重复 3 次。析水率计算公式为:

$$\text{析水率}\% = \frac{\text{样品总重} - \text{沉淀物重量}}{\text{样品总重}} \times 100$$

1.2.3 DSC 测定冻融后复配体系老化程度

热力学性质利用差示热量扫描仪(DSC, Q200, TA Instruments, New Castle, DE, USA)进行测定,参照文献的测定方法^[4],将亲水胶体(黄原胶,瓜尔豆胶)粉末按照淀粉质量的 0%、1%、3%、5% 与小麦淀粉混合均匀,准确称取样品 4 mg 于进口铝坩埚中,按 1:2 (m/V) 加入去离子水,密封后平衡 24 h,以 10 °C/min 的速率从 30 °C 升温至 100 °C,以空坩埚作为 DSC 曲线的对照。获得曲线用 TA universal analyzer 2000 software 确定相变峰值温度 T_p ,糊化焓值 ΔH_1 为吸热峰面积。糊化后的样品用 1.2.2 中的方式冻融 5 个循环,同样以 10 °C/min 的速率从 30 °C 升温至 100 °C,以空坩埚作为 DSC 曲线的对照,用 TA universal analyzer 2000 software 分析样品的老化焓 ΔH_2 ,确定样品在冻融过程中的老化程度,即老化焓 ΔH_2 与糊化焓值 ΔH_1 的比值。每个样品重复三次,报道平均值。

1.2.4 冻融循环后体系微观结构观察

将冻融循环 5 次离心后的样品进行冷冻干燥,将干燥后的样品切成薄片,样品用导电胶粘在铜座上,在测试前先进行喷金,样品的加速电压为 10 kV,利用扫描电镜(SEM)观察凝胶剖面微观结构。

1.2.5 统计分析

所有的实验均重复三次,用平均值 \pm 标准偏差进行报道,使用 SPSS 软件(版本 18.0)对数据进行分析,数据用 Duncan 法进行显著性分析 ($p < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 黄原胶和瓜尔豆胶对小麦淀粉冻融循环后析水率的影响

含有不同浓度的黄原胶或瓜尔豆胶的小麦淀粉糊在冻融 1~5 次循环过程中的析水率如图 1、图 2 所示。从图 1 中可以看出,小麦淀粉及其复配体系在冻融循环中析水率随着循环次数的增加而不断增加,在 1~3 轮循环中,析水率增加较快,进行 4~5 轮循环时,析水率的增幅明显缓慢,这是由于直链淀粉在初期冷冻过程中链段发生重排,即短期回生形成,水分被排挤出来形成冰晶,融化后析水;当继续进行冻融循环时,支链淀粉逐步开始重新形成双螺旋,胶束中束缚的水

分也逐渐排出；不添加亲水胶体的小麦淀粉胶，在第1轮的冻融循环中析水率为32.4%，到第5轮时达到57.2%；添加黄原胶和瓜尔豆胶后，降低了在冻融循环过程中的析水率，对于WS/XG体系来说，析水率随胶体浓度的增加而降低，在1-3轮循环中，添加3%与5%黄原胶对小麦淀粉析水率的降低程度差异不大，进入第4~5轮冻融循环后，高浓度黄原胶能明显降低小麦淀粉析水率；而对于WS/GG体系来说，在1~3轮的冻融循环中，析水率随胶体浓度的增加而降低，在4~5轮冻融循环中，1%和3%的瓜尔豆胶对小麦淀粉析水率的降低程度相当，当继续增加瓜尔豆胶时，析水率则明显降低；这些结果说明瓜尔豆胶与黄原胶均能够与直链淀粉相互作用，且部分胶体也能够与支链淀粉作用，阻碍淀粉的重结晶，对淀粉颗粒的持水具有一定的保护作用。

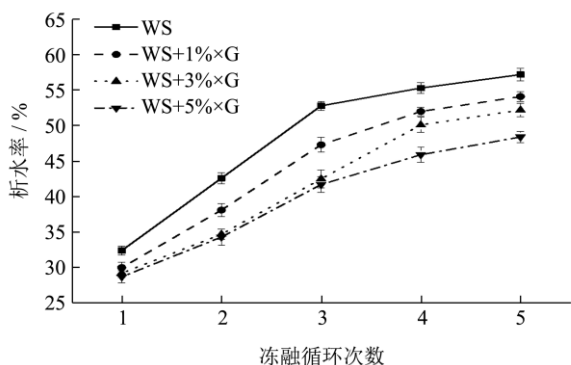


图1 5次冻融循环中黄原胶(XG)对小麦淀粉(WS)析水率的影响

Fig.1 Effect of xanthan gum on the water syneresis rate of wheat starch blends after five freeze-thaw cycles

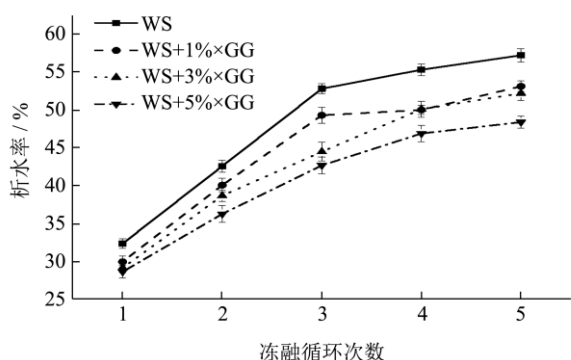


图2 5次冻融循环中瓜尔豆胶(GG)对小麦淀粉(WS)析水率的影响

Fig.2 Effect of guar gum on the water syneresis rate of wheat starch blends after five freeze-thaw cycles

2.2 复配体系冻融后老化程度的研究

采用差示热量扫描法作为判断淀粉老化程度的方法。淀粉糊化时，吸收热量破坏淀粉结晶区，产生糊

化焓^[5]，当淀粉老化时，同样需要热量使重结晶的淀粉熔融^[5]。因此利用老化焓 ΔH_2 与糊化焓值 ΔH_1 的比值判定淀粉的老化程度。当淀粉经过多次冻融循环后，所有样品的老化焓 ΔH_2 均低于其相应的糊化焓值 ΔH_1 ；与对照组相比，添加黄原胶和瓜尔豆胶后均能够降低小麦淀粉在5次冻融循环后的老化率，提高小麦淀粉的冻融稳定性；WS/XG复配体系的老化率随着胶体浓度的增加而降低，而WS/GG复配体系中含有1%和3%GG对小麦淀粉老化率的降低程度差异不显著，当添加5%GG时老化率则显著下降，这与冻融5次循环后析水率测定结果一致。这表明高浓度的黄原胶和瓜尔豆胶对小麦淀粉冻融后老化率有明显的抑制作用。

表1 小麦淀粉(WS)分别与黄原胶(XG)、瓜尔豆胶(GG)复配后冻融5次循环后的老化率测定结果

Table 1 Determination of the aging rate of wheat starch/xanthan gum blends and wheat starch/guar gum blends after five freeze-thaw cycles

样品	糊化焓 ΔH_1 /(J/g)	熔融焓 ΔH_2 /(J/g) (冻融5次)	老化率 $R(\Delta H_2/\Delta H_1)$
WS	6.03±0.24	3.26±0.17	0.54±0.02
WS+1%XG	5.66±0.39	2.60±0.10	0.46±0.02
WS+3%XG	5.68±0.27	2.33±0.11	0.41±0.01
WS+5%XG	5.65±0.28	2.09±0.07	0.37±0.01
WS+1%GG	6.01±0.13	2.65±0.10	0.44±0.01
WS+3%GG	5.87±0.09	2.64±0.13	0.45±0.02
WS+5%GG	5.82±0.15	2.04±0.09	0.35±0.01

2.3 胶体—淀粉复配体系的微观结构的观察

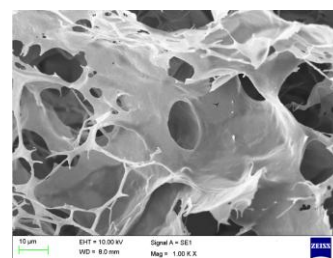


图3 小麦淀粉冻融5次循环后的SEM图(1000×, Bar=10 µm)

Fig.3 SEM image of wheat starch after five freeze-thaw cycles

在析水实验和老化实验研究中发现，添加高浓度亲水胶体的小麦淀粉复配体系经历冻融5次循环后，在表观形态上具有明显的差异。从图3看出，未添加亲水胶体的小麦淀粉在经历5次冻融循环后，由于冰晶的反复形成和熔融，淀粉分子链不断发生重排，析出水分，发生老化，此时淀粉胶基形成了大量的孔洞，并产生不连续丝状的、类似纤维的结构，且基质较薄，这个结果Ferrero、Yamazaki等所得结果一致。Ferrero

等认为淀粉经过反复冷冻解冻的储存过程后,淀粉胶基结构破坏形成了海绵状的网状结构^[5], Yamazaki 也认为在冻融循环过程中,由于支链淀粉的回生导致相分离,从而形成了纤维状的孔洞结构^[2]。图 4、图 5 的结果表明,添加亲水胶体后明显改变了小麦淀粉的表观形态,孔洞明显减少,且淀粉基质增厚,形成了类似片状的网络结构,含 5% 黄原胶的复配体系比含 5% 瓜尔豆胶结构更加紧密,淀粉基质更厚。这可能是由于亲水胶体具有更强的水合能力,且与淀粉之间有着相互作用。这说明黄原胶和瓜尔豆胶均能够改善小麦淀粉的冻融稳定性,与析水率实验和 DSC 实验所得结论一致。

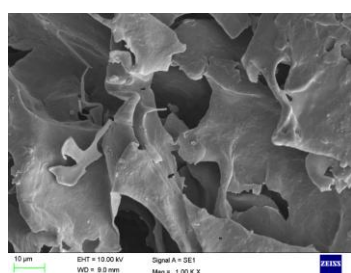


图 4 小麦淀粉与 5% 黄原胶复配体系冻融 5 次循环后的 SEM 图
(1000 \times , Bar=10 μ m)

Fig.4 SEM image of wheat starch/5% xanthan gum blend after five freeze-thaw cycles

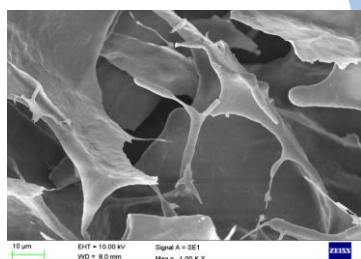


图 5 小麦淀粉与 5% 瓜尔豆胶复配体系冻融 5 次循环后的 SEM 图 (1000 \times , Bar=10 μ m)

Fig.5 SEM image of wheat starch/5% guar gum blend after five freeze-thaw cycles

3 结论

本文利用析水率实验、DSC 方法和 SEM 微观结

构等方法,研究亲水胶体黄原胶和瓜尔豆胶对小麦淀粉多次冻融循环后的冻融稳定性影响,得到以下结论:

3.1 小麦淀粉在 1~3 次冻融循环中,析水率迅速增加,在 4~5 次冻融循环中,析水率的变化变缓;黄原胶和瓜尔豆胶能够明显降低冻融过程中小麦淀粉的析水率,且随着亲水胶体浓度的增加,对冻融稳定性的改善作用增强。

3.2 在 DSC 测定老化率实验表明:黄原胶和瓜尔豆胶均能够抑制小麦淀粉冻融过程中的老化,且随着胶体浓度的增加,抑制老化作用越强。

3.3 在 SEM 微观结构中发现:小麦淀粉经过 5 次冻融循环后,淀粉胶基形成了大量的孔洞,并产生不连续丝状的,类似纤维的结构,且基质较薄,添加亲水胶体后显著改变了小麦淀粉的内部表观形态,孔洞明显减少,且淀粉基质增厚,形成了类似片状的网络结构。

综上所述,黄原胶和瓜尔豆胶均能够一定程度上改善小麦淀粉的冻融稳定性,且与添加浓度有关。

参考文献

- [1] Muadklay J, Charoenrein S. Effects of hydrocolloids and freezing rates on freeze-thaw stability of tapioca starch gels [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22: 1268-1272
- [2] Yamazaki E, Sago T, Kasubuchi Y, et al. Improvement on the freeze-thaw stability of corn starch gel by the polysaccharide from leaves of Corchorus olitorius L [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94: 555-560
- [3] Lee M H, Baek M H, Cha D S, et al. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums [J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16(4): 345-352
- [4] Xu Z T, Zhong F, Li Y, et al. Effect of polysaccharides on the gelatinization properties of cornstarch dispersions [J]. J. Agric. Food Chem., 2012, 60: 658-664
- [5] Ferrero C, Martino M N, Zaritzky N E. Effect of hydrocolloids on starch thermal transitions, as measured by DSC [J]. Journal of Thermal Analysis, 1996, 47: 1247-1266